

555, 910

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/099316 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 77/00**,
C08K 3/34

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/000744

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2004 (02.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 20 695.7 5. Mai 2003 (05.05.2003) DE
10 2004 011 019.0 3. März 2004 (03.03.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DOMO CAPROLEUNA GMBH** [DE/DE]; Am Haupttor, 06234 Leuna (DE). **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TOMOVA, Daniela** [BG/DE]; J.-Kepler-Strasse 10, 07407 Rudolstadt (DE). **REINEMANN, Stefan** [DE/DE]; Mitterand Allee 19, 07407 Rudolstadt (DE).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(74) **Anwalt: WABLAT, Wolfgang**; Potsdamer Chaussee 48, 14129 Berlin (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title: POLYMER-NANOCOMPOSITE BLENDS**

(54) **Bezeichnung: POLYMER-NANOCOMPOSITE-BLENDS**

(57) **Abstract:** The invention relates to polymer-nanocomposite blends comprising at least two polymers and layered silicates which are delaminated in a nanodispersed manner and have advantageous properties. Also disclosed are methods for the production thereof. The inventive polymer-nanocomposite blends contain: a) 55 to 95 percent by weight of polyamide (PA); b) 4 to 40 percent by weight of polypropylene (PP); c) 1 to 9 percent by weight of nanodispersed layered silicates; and d) up to 10 percent by weight of carboxylated polyolefins, particularly ethylene copolymers comprising unsaturated carbonic acids, such that the percentage by weight of the respective compositions is always 100 percent. Optionally, common stabilizers and fillers can be added. The inventive nanocomposite blends are characterized by great stiffness in the freshly injected and conditioned state, reduced water absorption, improved thermooxidative stability, and no reduction of toughness.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Polymer-Nanocomposite-Blends aus mindestens zwei Polymeren und nanodispers delaminierten Schichtsilikaten mit vorteilhaften Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung. Erfindungsgemäss enthalten die Polymer-Nanoncomposite-Blends: a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew. %; b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew. %; c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew. %; d) carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren, bis 10 Gew. %; so dass die entsprechenden Zusammensetzungen IM Gewichtsverhältnis immer 100 Gew. % ergeben. Gegebenfalls kann ein Zusatz von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten sein. Die Nanocomposite-Blends zeichnen sich durch hohe Steifigkeit im spritzfrischen und konditionierten Zustand, reduzierte Wasseraufnahme, verbesserte thermooxidative Stabilität und keine Abnahme der Zähigkeit aus.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/099316 A1

Beschreibung

Polymer-Nanocomposite-Blends

5

Die Erfindung betrifft Polymer-Nanocomposite-Blends aus mindestens zwei Polymeren und nanodispers delaminierten Schichtsilikaten. Das Schichtsilikat ist ein modifiziertes natürliches Natrium-Montmorillonit, Hektorit, Bentonit oder synthetisches Mica. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung dieser Nanocomposites und ihre Verwendung. Aufgabe der Erfindung ist es, preiswerte Nanocomposites auf Polyamidbasis mit verbesserten Eigenschaften, wie hoher Steifigkeit auch im konditionierten Zustand sowie Stabilität gegenüber thermischer Oxidation, herzustellen.

Nanocomposites auf Polyamid- aber auch auf Polyolefinbasis werden, wegen der Gewichtseinsparung bei gleichem Eigenschaftsprofil immer attraktiver gegenüber konventionellen Composites mit Glasfasern bzw. Mineralien. Composites dieser Art sind für eine breite Anwendung für Spritzgussteile im Automobil- und Flugzeugbau, für Elektrotechnik und Elektronik, Gerätetechnik und in der Medizintechnik interessant.

Die Verbesserung der Eigenschaften ist vor allem auf die Fähigkeit der einzelnen Schichten der Schichtsilikate zurückzuführen, sich aufzuweiten (Intercalierung) oder sich vollkommen voneinander zu trennen (Exfolierung). Damit wird eine vergrößerte Oberfläche des Füllstoffs und ebenfalls eine vergrößerte Grenzfläche zu dem Matrixpolymer geschaffen. Um eine Intercalierung bzw. eine Exfolierung bei der Herstellung von Polymer-Nanocomposites zu errei-

chen, werden die Schichtsilikate zunächst mit organischen Verbindungen durch Kationenaustausch modifiziert, d.h. organophil eingestellt, und werden auch als Organoclays bezeichnet. Weiterhin sind Wechselwirkungen bzw. Kontaktstellen mit dem Matrixpolymer notwendig.

Die Einarbeitung von organisch interkalierten Schichtsilikaten in Polymere durch in-situ Polymerisation oder via Schmelzecompoundierung ist in mehreren Patentschriften beschrieben und meistens mit einer Verbesserung der mechanischen und Barriere-Eigenschaften und der Wärmeformstabilität verbunden [US4739007, WO0034180].

Die in-situ Polymerisation von ϵ -Caprolactam in Anwesenheit von organophil modifiziertem Clay wurde bereits 1988 beschrieben [US4739007]. Die Einarbeitung von Organoclays in Polyethylenterephthalat (PET) via Schmelzecompoundierung brachte eine verbesserte Barriere gegenüber Sauerstoff [WO 0034180].

Grundsätzlich bekannt sind auch Polyamid-Nanocomposites mit einer zweiten Polymerkomponente. Die Einarbeitung von bromiertem Kautschuk [US6060549] oder maleinsäureanhydrid-gepfropftem Polypropylen [X. Liu et al. *Polymer* 42, 2001, 8235-8239] in in-situ polymerisierten Polyamid 6/Na-Montmorillonit-Nanocomposites führte zu einer Verbesserung der Schlagzähigkeit, jedoch zu einer Abnahme der mechanischen Festigkeit des Polyamides. Ebenfalls wurde eine reduzierte Wasseraufnahme in Abhängigkeit von dem PP-g-MA Anteil in der Mischung festgestellt.

Polyamid-Composites mit erhöhtem Biegemodul und Dimensionsstabilität während der Wasserabsorption, jedoch mit

dem Nachteil einer verringerten Zähigkeit wurden ebenfalls [EP1076077] beschrieben. Die Composites wurden in Schmelze mittels Doppelschneckenextruder compoundiert und enthalten 2-40 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gefropftes E-

5 thylenbutylacrylat oder Maleinsäureanhydrid gefropftes Polypropylen und 0,3 -30 Gew.-% Triazin modifiziertes synthetisches Schichtsilikat.

In EP0352042 sind ebenfalls Polyamid-Nanocomposites mit einer oder zwei weiteren Polymerkomponenten beschrieben.

10 Zum Beispiel wurde ein in-situ hergestelltes Polyamid-Nanocomposite mittels Schmelzecompoundierung mit einem Ethylen-methacrylat-Zn⁺-Ionomer schlagzähmodifiziert. Es wurden jedoch Verluste bei der Festigkeit und Steifigkeit festgestellt.

15 In-situ polymerisierte Polyamid 6-Nanocomposite, die nachfolgend mit einem Schlagzähmodifikator (Buthylacrylat, Methylacrylat Kautschuk bzw. deren Mischungen) in Schmelze compoundiert wurden, sind in DE19854170 beschrieben. Die Autoren beanspruchen auch die in-situ Po-

20 lymerisation von PA 6 in Gegenwart von Organoschichtsilikaten und der Kautschukkomponente. Diese Composites zeigten bei einem Clayanteil von 3,7 Gew.-% und Kautschukanteil von 3 Gew.-% einen sehr hohen E-Modul (5420 MPa), gute Schlagzähigkeit (Charpy 1eU 112 kJ/m²), jedoch eine

25 geringe Bruchdehnung von 2,9%. Die angewendeten Schichtsilikate waren mit Di-2-hydroxyethylmethyl-stearylamin modifiziert.

In der Patentschrift US5206284 werden Polypropylencom-

pounds beansprucht, die ein modifiziertes PP (PP-g-MA),

30 ein Polyamid-Nanocomposite (MPA), welches in-situ mit 2%

Organoclay (Aminododecansäure modifiziertem Montmorillonit) hergestellt wurde, ein Ethylen-Alpha-Olefin Kautschuk bzw. ein modifiziertes Ethylen-Alpha-Olefin Copolymer wie z. B. EPR-g-MA oder SEBS-g-MA enthalten. Das
5 Composite PP-g-MA/PP/MPA im Gewichtsverhältnis 30/10/60 zeigte einen Biegemodul von 26000 kg/cm² (2550 MPa), eine Biegefestigkeit von 770 kg/cm² (75 MPa), eine Streckspannung von 450 kg/cm² (45 MPa) und eine Wärmeformstabilität - HDT@0,45MPa von 150°C. Mit der Erhöhung des PP-
10 Anteiles nahmen die Festigkeit, Steifigkeit und die Zähigkeit ab.

JP10279752 beansprucht eine Komposition bestehend aus 40-99,9 Gew.-% mit Carbonsäure bzw. Anhydrid gepfropftem Polyolefin, 0,5-40 Gew.-% Polyamid und 0,01-20 Gew.-%
15 Schichtsilikat mit verbesserter Sauerstoffbarriere.

Von Tjong, S. C.; Meng, Y. Z.; Xu, Y., [J. Applied Polymer Science (2002), 86(9), 2330-2337] wurde eine Clay-Modifizierung durch Maleinsäureanhydrid für die Herstellung von PA 6/PP-Vermiculite Nanocomposites beschrieben.
20 PP und maleinierter Vermiculite wurden zunächst in Schmelze compoundiert und die Mischung zusammen mit PA 6 nachfolgend mittels Spritzguss weiterverarbeitet. Es konnte eine Steigerung des Zug-Moduls von 995 MPa für das reine PA 6 auf 1397 MPa im Nanocomposite mit einem
25 PP/Vermiculite-Anteil von 31 Gew.-% (8% Vermiculite) beobachtet werden, wobei die Festigkeit unverändert geblieben ist und die Dehnung stark abgenommen hat.

Hua Wang et al. ["Processing and Properties of Polymeric
30 Nano-Composites" Polym. Eng. Sci. 41, 11(2001), 2036-2046] haben Nylon 6/PP-Blends mit Zugabe von ca. 10 Gew.-%

% Clay untersucht. Bei diesen Blends wurde eine Verfeinerung der Blend-Morphologie durch die Zugabe von Schichtsilikaten mittels Raster -Elektronen- Mikroskopie beobachtet. Es wurde eine Erhöhung des E-Moduls, der auf den zu hohen Clay-Anteil zurückzuführen ist, sowie eine drastisch verringerte Zähigkeit festgestellt. Eine Kompatibilisierung mit PP-g-MA führte zur Abnahme der Steifigkeit und hatte kaum positiven Einfluss auf die Zähigkeit.

10 Polyamide erfüllen hochwertige Funktionen als Fasern, Folien oder Bauteile im weitesten Sinne. Auf Grund der Neigung zur Wasseraufnahme ist die Erweiterung auf große Anwendungsfelder eingeschränkt. So nimmt z.B. PA 6 bei 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit 3% Wasser auf, bei 100% relativer Feuchte sogar bis zu 9,5%. Das eingelagerte Wasser hat bekanntlich erhebliche Auswirkungen auf grundlegende mechanische Kennwerte.

Bekannt ist, dass in Blends aus Polyamid und Polyolefinen die Wasseraufnahme entsprechend dem Polyolefinanteil gesenkt wird [*L. Bottenbruch, R. Binsack; Kunststoffhandbuch; Carl Hanser Verlag, München 1998*]. Eine Verträglichkeitsmachung über funktionalisierte Polyolefine wie z.B. Block- bzw. Pfropfcopolymere, und die damit verbundene Beeinflussung der Grenzflächenadhäsion ist in der Regel unerlässlich.

Das ist aber auch mit Nachteilen verbunden. Die Anwendung von Verträglichkeitsmachern, wie funktionalisierten Polyolefinen und Copolymeren, ist meist mit einem Weichmachereffekt verbunden und führt zur Abnahme der Festigkeit und Steifigkeit.

Polyamide sind ebenfalls empfindlich bei hohen Gebrauchstemperaturen. Es ist bekannt, dass Polyamide bei Temperaturlagerung an der Luft auch unterhalb ihres Schmelzpunktes thermooxidativ geschädigt werden. Dabei verlieren die
5 Polyamide in Abhängigkeit von Lagerungsdauer und Temperatur ihre physikalischen Eigenschaften. Das ist auch als Ofenalterung bekannt und ist nicht mit dem thermischen Abbau, der bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt eintreten kann, verbunden. Die Eigenschaft von Polymeren, ihre
10 mechanische Festigkeit, Zähigkeit u.a. für längere Zeit bei hohen Temperaturen beizubehalten, wird auch Wärmestabilität genannt, hier noch als „thermische Stabilität“ oder „thermooxidative Stabilität“ bezeichnet. Um die thermische Stabilität von Polyamiden zu
15 verbessern, werden Wärmestabilisatoren, Glasfasern und andere Polymere wie Polyphenylenether eingesetzt.

Die meistens verwendeten Methoden zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften wie HDT (HDT = Heat Deflection-Temperature) oder DMTA (DMTA= Dynamisch-Mechanisch-
20 Thermische Analyse) geben hauptsächlich Informationen über die Kurzzeitbeständigkeit von Materialien bei hohen Temperaturen. Der zeitabhängige Einfluss der thermischen Oxidation und der damit verbundenen Eigenschaftsverschlechterung kann auf diese Weise nicht befriedigend
25 erfasst werden. Eine Aussage über die thermische Stabilität von Polyamid-Nanocomposites wurde bis jetzt nur mit einer HDT-Erhöhung bzw. dem Speichermodul bei der entsprechenden Temperatur oder einer Glasübergangverschiebung (DMTA-Messung) begründet.

30 Die hier durchgeführten Untersuchungen zur Langzeitstabilität haben ergeben, dass Polyamid 6/Clay-Nanocomposites keine thermische Stabilität nach Lagerung in Luft bei

Temperaturen über 100°C aufweisen. Die thermische Oxidation an der Oberfläche der Nanocomposite verläuft viel schneller als bei Polyamid selbst, was zu rasant abnehmender Festigkeit führt und die Oberflächenqualität schädigt (siehe die in Tabelle 4 aufgeführten Eigenschaften der PA-Nanocomposites).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Beibehaltung der günstigen Eigenschaften des Polyamides wie Steifigkeit auch im konditionierten Zustand und gute thermooxidative Stabilität in Verbindung mit einer reduzierten Dichte gegenüber konventioneller Glas- bzw. Mineralienverstärkung sowie eine Kostenreduzierung gegenüber reinen PA 6/Clay-Nanocomposites.

Erfindungsgemäß gelingt dies überraschenderweise durch Polymer-Nanocomposite-Blends, die

- a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew.%,
- b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew.%,
- c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew.%,
- d) (gegebenenfalls) carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren, bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,9 Gew.%, enthalten, so dass die entsprechenden Zusammensetzungen im Gewichtsverhältnis immer 100 Gew.% ergeben. Gegebenenfalls kann ein Zusatz von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten sein.

Komponente a) Polyamid

Polyamide werden durch eine Kondensationsreaktion von Lactamen mit einem mehr als dreigliedrigen Ring und/oder ω -Aminosäure(n) oder von mindestens einer Disäure und

mindestens einem Diamin hergestellt. Die durch Polykondensation hergestellten Polyamidharze sind Polyamidpolymere oder -Copolymere. Das Polyamidharz ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Homopolyamiden, Copolyamiden und Gemischen davon, und diese Polyamide sind entweder semikristallin oder amorph.

Beispiele für Monomere sind ϵ -Caprolactam, ϵ -Aminocaprinsäure, 11-Aminoundecansäure, 9-Aminononansäure und α -Piperidon. Beispiele für Disäuren umfassen Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Glutarsäure, Terephthalsäure, 2-Methylterephthalsäure, Isophthalsäure, Naphtalindicarbonsäure. Beispiele für Diamine sind Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Nonamethyldiamin, Decamethyldiamin, Undecamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, p-Aminoanillin und m-Xyloldiamin.

Die Polyamide werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Polyamid (Nylon) 6 oder Polyamid (Nylon) 6/66 mit 0 bis 20% Polyhexamethylenadipamid Anteil.

Besonders geeignet für die erfindungsgemäßen Polymer-Nanocomposite-Blends ist ein Polyamid 6 mit einer Lösungsviskosität, gemessen in 1%-ger Lösung von 96% Schwefelsäure bei 23°C, von 2,2 bis 4,0, vorzugsweise von 2,4 bis 3,5.

Komponente b) Polypropylen

Als Polypropylen kommen Homopolymere oder statistische Copolymere oder Block-Copolymere aus Propylen mit einem oder mehreren Olefinen, wie z.B. Ethylen und linearen

und/oder verzweigten C₄- bis C₁₀ 1-Olefinen, zum Einsatz. Zweckmäßig werden Polypropylen-Homopolymere und Block-Copolymere mit einem geringen Ethylen-Anteil verwendet.

- 5 Als Komponente b) wird vorzugsweise ein Polypropylen mit einem Schmelzindex von 1 bis 110, von 5 bis 30 ccm/10 min (230°C/2,16kg) eingesetzt.

Komponente c) Nanodisperse Schichtsilikate

10

Als nanodisperses Schichtsilikat wird vorzugsweise ein mit Onium-Ionen modifiziertes natürliches Natrium-Montmorillonite, Hektorit, Bentonit, oder synthetisches Mica mit einer Kationenaustauscherkapazität von 60 bis
15 150mval/100g eingesetzt.

Vorzugsweise werden bis 5 Gew.% nanodisperse Schichtsilikate eingesetzt. Gegenüber Hua Wang et al zeichnen sie sich durch hohe Zähigkeit, hohe Steifigkeit im spritzfrischen und konditionierten Zustand, reduzierte Wasseraufnahme und verbesserte thermooxidative Stabilität, aus.
20 In den erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends liegt eine Koexistenz zweier Phasen vor, so dass die organisch interkalierten Schichtsilikate hauptsächlich in der Polyamidphase dispergieren bzw. exfolieren. Eine Anlagerung
25 von exfolierten Schichten an der Grenzfläche mit der Polypropylenphase konnte mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) beobachtet werden (Abb. 4). Dabei wird angenommen, dass Wechselwirkungen zwischen der Polyamid-
30 und Polypropylenphase durch die organisch interkalierten und delaminierten Schichtsilikate initiiert werden.

Unter einem delaminierten Schichtsilikat (Nanoclay, organisch interkaliertem) im Sinne der Erfindung sind quellfähige Schichtsilikate zu verstehen, bei denen durch Umsetzung mit sogenannten Hydrophobierungsmitteln die Schichtabstände der einzelnen Silikatschichten vergrößert worden sind. So führt im Falle von Montmorillonit die Interkalation mit geeigneten vorzugsweise kationischen Interkalationskomponenten zu einem Zwischenschichtabstand von 1,2 bis 5,0 nm.

- 10 Bevorzugt sind Schichtsilikate mit einer Kationenaustauschkapazität von mindestens 50, vorzugsweise 60 - 150 mval / 100 g. Die in diesen quellfähigen Schichtsilikaten austauschbaren Alkali- und Erdalkalimetalle werden im Sinne einer Ionenaustauschreaktion partiell oder vollständig durch Onium-, Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfo-
- 15 niumionen substituiert. Besonders bevorzugt sind quellfähige Schichtsilikate, bei denen 50 bis 200 % der austauschfähigen anorganischen Kationen durch organische Kationen ausgetauscht sind.
- 20 Zur Interkalation geeignete kationische Stickstoffverbindungen sind Alkylammonium-ionen wie Laurylammonium, Myristylammonium, Palmitylammonium. Weitere bevorzugte kationische Stickstoffverbindungen sind quaternäre Ammoniumverbindungen wie beispielsweise Distearyl dimethylammoniumchlorid und Dimethyldistearylbenzylammoniumchlorid.
- 25

Als bifunktionelle kationische Stickstoffmoleküle sind insbesondere ω -Aminocarbonsäuren wie ω -Aminoundecansäure, ω -Aminododecansäure, ω -Aminocaprylsäure oder ω -Aminocaprinsäure verwendbar.

Weitere bevorzugte stickstoffhaltige Interkalationskomponenten sind Caprolactam, Lauryllactam, Melamin und oligomere wasserlösliche Amide.

Bevorzugt werden alle stickstoffhaltigen Interkalationskomponenten in protonierter Form eingesetzt. Für die Protonierung sind alle wasserlöslichen organischen oder anorganischen Säuren geeignet. Bevorzugt sind Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, sowie Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Citronensäure.

Als geeignete Phosphoniumionen seien beispielsweise Docosyltrimethylphosphonium, Hexatriacontyltricyclohexylphosphonium, Octadecyltriethylphosphonium, Dicosyltriisobutylphosphonium, Methyltrinonylphosphonium, Ethyltrihexadecylphosphonium, Di-methyldidecylphosphonium, Diethyldioctadecylphosphonium, Octadecyldiethylallylphosphonium, Trioctylvinylbenzylphosphonium, Dioctydecylethylhydroxyethyl-phosphonium, Docosyldiethyldichlorbenzylphosphonium, Octylnonyldecylpropargyl-phosphonium, Triisobutylperfluordecylphosphonium, Eicosyltrihydroxymethyl-phosphonium, Triacontyltriscyanethylphosphonium und Bistrioctylethylendiphosphonium genannt.

25 Komponente d) carboxylierte Polyolefine

Als Komponente D sind Polyolefine, insbesondere Polyolefin-Copolymere, geeignet, die mit ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder -Anhydriden funktionalisiert sind.

Sie können in den Nanocomposite-Blends bis 10 Gew.% enthalten sein, vorzugsweise sind sie von 0,1 bis 1,9 Gew.% enthalten. Besonders geeignet sind Ethylen-Ionomer-Copolymere, vorzugsweise Ethylen-Acrylsäure- oder Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere, die teilweise oder vollständig mit Metallionen neutralisiert sind. Das Ethylen-Ionomer kann ein Metallion enthaltendes Ethylen-Butadien-Acrylsäure-Copolymer, Ethylen-Methylacrylat-Maleinsäure-Copolymer sein. Das Metallion ist vorzugsweise ein Zn^{+} , Na^{+} , Mg^{+} , oder Zn-Aminkomplexion.

Weitere Zusätze

Die erfindungsgemäßen Polymer-Nanocomposite-Blends können gegebenenfalls übliche Stabilisatoren und Füllstoffe enthalten, ausgewählt aus Oxidationsstabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Prozessstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Gleitmitteln, Trennmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Flammenschutzmitteln, Faserverstärkungsfüllstoffen.

10 Beispiele für Oxidations- und Prozessstabilisatoren sind Mischungen aus mindestens zwei Substanzen, ausgewählt aus Metallhalogeniden, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-, Zink und Kupfer-Halogenide oder organischen Verbindungen auf Phenolbasis, Hydrochinonen, organischen Phosphitverbindungen.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind Resorzinole, Salizylate, gehinderte Amine, Benzotriazole und Benzophenole.

20 Beispiele für Gleitmittel und Trennmittel sind Stearinsäure, Stearinalkohol, Stearinsäureamid, Wachse, Carbonsäureester, Carbonsäure-Metallsalze.

Beispiele für Pigmente sind Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenit, Ultramarinblau, Ruß.

Der organische Farbstoff ist beispielsweise Nigrosin.

Beispiele für Flammenschutzmittel sind organische Halogenverbindungen, organische Phosphorverbindungen, roter Phosphor, Metallhydroxide.

Beispiele für Füllstoffe und Verstärkungsstoffe sind Glasfasern, Glasperlen, Glassflakes, Talk, Kohlefasern, Kaolin, Wollastonit, Molybdänsulfid, Kaliumtitanat, Bariumsulfat, elektrisch leitender Ruß und Aramidfasern.

5

Daneben lassen sich auch andere Additive, wie magnetisierende Stoffe, EMI-Maskierungsmittel, antibakterielle und antistatische Mittel einbringen.

10 Die Polymer-Nanocomposite-Blends werden dadurch hergestellt, dass die Komponenten

a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew.%,

b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew.%,

c) Nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew.%,

15 d) Carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren, (von 0,0) bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,9 Gew.%,

enthalten, die über diese Zusammensetzung von insgesamt 100 Gew.% Zusätze von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten können, bei Temperaturen über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Knetter compoundiert werden.

20

Eine Variante besteht darin, dass die Komponenten in einem Schritt compoundiert werden.

25

Möglich sind auch 2-Stufen-Verfahren.

So können die Komponenten c) und d) in Teilen der Komponente a) zunächst in Form von einem Masterbatch eingearbeitet werden, und der Masterbatch wird im zweiten Schritt mit Komponente b) und dem Rest von Komponente a) compoundiert und weiter verarbeitet.

In einer anderen Ausführung werden die Komponenten d) und b) zunächst über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Kneter zu einem modifizierten Polypropylen compoundiert und Komponente c) und ein Teil von Komponente a) in Form von einem Masterbatch eingearbeitet, wobei der Masterbatch im nächsten Schritt mit dem modifizierten Polypropylen und dem Rest von Komponente a) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

Möglich ist auch, dass die Komponenten d) und b) zunächst über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Kneter zu einem modifizierten Polypropylen compoundiert werden und das modifizierte Polypropylen im nächsten Schritt mit der Komponente a) und Komponente d) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

Die erfindungsgemäßen Polymer-Nanocomposite-Blends sind besonders geeignet für den Einsatz als Extrudate, Spritzgussteile oder Fasern.

Die in der Beschreibung der Komponente c) genannten Interkalationskomponenten wirken als Hydrophobierungsmittel und beeinflussen die Oberflächenspannung der Schichtsilikate, so dass die Polarität und der gesamte Wert der O-

berflächenenergie sinken. Nach Compoundierung mit Polyamid sinken die Polarität und die Oberflächenspannung des Polyamides. Damit werden eine bessere Durchmischung und eine feinere Dispergierung der Polypropylenphase in den
5 Nanocomposite-Blends im Vergleich zu reinen PA 6/PP-Blends erreicht.

Die TEM-Untersuchung an den erfindungsgemäßen PA 6/PP-Nanocomposite-Blends zeigt eine feine Dispergierung der Polypropylenphase. Die Partikel weisen eine Größe zwischen 0,1 und 1 µm auf (Abbildung 4a). In Abbildung 4b
10 ist zu sehen, dass die exfoliierten Schichtsilikate hauptsächlich innerhalb der Polyamidmatrix dispergiert sind, wobei eine Anlagerung der Schichten, die eine Art Kartenstruktur um die Polypropylenpartikel bilden, deutlich zu
15 sehen ist. Durch die erhöhte Konzentration des organophilen Schichtsilikates an der Grenzfläche der Polyamid- zur Polypropylenphase wird die Oberflächenspannungsdifferenz zwischen den an sich unverträglichen Polymeren erniedrigt.

20

Die Morphologie in den Nanocomposite-Blends (auf mit Gold bedampften Kryobruchflächen) wurde ebenfalls mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Dabei wurden auch größere Strukturen beobachtet. In Bild 5a verteilt
25 sich die PP-Phase stäbchenförmig in den PA/PP Nanocomposite-Blends. Nach Zugabe von
nur 1 bis 1,9 Gew.% Ethylen-Ionomer ist es nicht mehr möglich, die PP von der PA-Phase zu unterscheiden. Die Kryobruchfläche erscheint als geschlossene Oberfläche mit
30 ungebrochener PA/Clay-PP-Grenzfläche. Es können jedoch

kleine, in der Polyamid/Clay-Matrix eingebettete PP-Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 1 µm beobachtet werden (Bild 5b).

5 Die erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends zeigen sehr gute mechanische Eigenschaften wie Festigkeit, Steifigkeit und Kerbschlagzähigkeit im spritzfrischen und im konditionierten Zustand, aber auch nach Temperaturlagerung.

10

Gegenüber reinem Polyamid wird der Zug-E-Modul im spritzfrischen Zustand um bis zu 50% gesteigert, im konditionierten Zustand beträgt diese Steigerung bis zu 150%. Im Vergleich zu einem entsprechend zusammengesetzten Polyamid/Polypropylen-Blend beträgt diese Steigerung im spritzfrischem Zustand bis zu 70%, im konditionierten Zustand mehr als 75%. Die Wasseraufnahme der beschriebenen PA/PP-Nanocomposite Blends nach Konditionierung (exemplarisch bei 23°C und 95% Luftfeuchtigkeit) liegt deutlich unterhalb derer der reinen Nanocomposite sowie auch des reinen Polyamid 6. Im gesättigten Zustand und nach einer Lagerung in Wasser für mehr als 1800 Stunden zeigen die Nanocomposite-Blends ebenfalls eine Verbesserung der Zug-E-Moduli um 150% im Vergleich zu reinem Polyamid.

25

Nach Lagerung bei Temperaturen über 100°C (110, 120, 130 und 150°C) zeigen die erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends den geringsten Verlust an mechanischer Festigkeit.

30 Die erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends weisen nach Zugabe von kleinen Mengen von insbesondere bis zu 1,9 Gew.% Ethylen-Ionomer, insbesondere im Falle eines nie-

dermolekularen, vollständig mit Zn neutralisierten Ethylen-Ionomers und ohne Zusatz eines Wärmestabilisators, einen deutlich geringeren Verlust an mechanischer Festigkeit nach Temperaturlagerung bei 150°C auf.

5

Neben der thermischen Stabilität wurde bei diesen Nanocomposite-Blends auch eine reduzierte Wasseraufnahme und deutlich höhere Steifigkeit im konditionierten Zustand nach ISO 1110 (50% relative Feuchte) festgestellt.

10

Der Speichermodul, gemessen im Torsionsversuch, von den erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends mit 15 Gew.% PP verläuft ähnlich wie PA 6-Nanocomposite im Temperaturbereich von 25 bis 150°C und ist bei einer Temperatur von 15 100°C bis zu 100% höher als der vom reinen Polyamid 6 (Abb. 6). In den erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends ist mit zunehmendem PP-Anteil eine geringe Abnahme des Speichermoduls festzustellen, der jedoch noch oberhalb des Speichermoduls von reinem Polyamid 6 verläuft (Abb. 20 7).

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein:

Beispiele 1 bis 7 - Einstufenverfahren

PA/PP-Nanocomposite-Blends wurden mittels eines Doppelschneckenextruders (ZSK 25, Coperion Werner & Pfleiderer) mit einem L/D-Verhältnis von mindestens 40 hergestellt. Die Polymere und die organisch interkalierten Schichtsilikate wurden in der ersten Zone mittels Polymer- bzw. Pulverwaagen zudosiert. Die Compoundierung erfolgte bei Temperaturen zwischen 220 und 260°C und einer Drehzahl von 400 min⁻¹. Die compoundierten Nanocomposite-Blends wurden mittels Spritzguss (Arburg Allrounder 320M 850-210) zu Prüfkörpern verarbeitet.

Mittels WAXS- Analysen (WAXS = Weitwinkel Röntgenstrukturanalyse) wurden die Abstände zwischen den Silikatplättchen bestimmt. In Verbindung mit TEM-Aufnahmen konnten Rückschlüsse auf die Exfolierungsgrade bzw. den Grad der Dispergierung der Schichtsilikate gezogen werden. Anhand von TEM- und REM-Aufnahmen wurde die Verteilung der Polypropylenphase in den Nanocomposite-Blends beurteilt. (TEM = TransmissionsElektronenMikroskopie; REM = Raster-ElektronenMikroskopie)

Die Volumenschmelzindizes der Ausgangskomponenten sowie der Nanokomposite-Blends wurden mittels Schmelzindextester (Firma Göttfert) gemessen und in den einzelnen Beispielen als Schmelzindex aufgeführt.

Die mechanischen Eigenschaften der Nanocomposite-Blends wurden spritzfrisch und konditioniert im Zugversuch nach DIN EN ISO 527 und Kerbschlagzähigkeitsversuch nach DIN EN ISO 179/1eA geprüft. Die Wärmeformstabilität (HDT)

wurde entsprechend ASTM D648 gemessen. Die Konditionierung der Proben in den Beispielen 1 bis 4 wurde bei einer Temperatur von 23°C und 95% Feuchte für die Dauer von 280 Stunden durchgeführt (Konditionierung 1). Anschließend wurde ein Teil der Proben im Zugversuch geprüft und der restliche Teil bei Raumtemperatur in Wasser bis zur Sättigung gelagert (Konditionierung 2). Die Zusammensetzung der Nanocomposite-Blends ist in den einzelnen Beispielen dargestellt. Die Eigenschaften sind in Tabelle 1 bis 4, die Wasseraufnahme in Abbildung 1, 2 und die E-Moduli in Abbildung 3 aufgeführt.

Das dynamisch-mechanische Verhalten der Nanocomposite-Blends in den Beispielen 6 und 7 wurde mittels Torsionsprüfgerät RDA II (Rheometric Scientific) bei konstanter Dehnung von 0,1% und einer Frequenz von 1Hz untersucht. Der Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 6 aufgeführt.

Die Konditionierung der Proben 6 und 7 erfolgte nach EN ISO 1110 bei 70°C und 62% relativer Feuchte bis zur Gewichtskonstanz. Die Prüfstäbe der Proben in den Beispielen 6 und 7 wurden ebenfalls in Umluftwärmeschränken bei 110°C, 120°C, 130°C und 150°C gelagert und anschließend die Eigenschaften im Zugversuch bestimmt.

Die Lösungsviskosität von Polyamid 6 wurde in einer 1%igen Lösung in Schwefelsäure (96%ig) bei 25°C gemessen.

Beispiel 1

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 4,9(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,45 (Referenz Polyamid I), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 5(230°C/2,16kg) und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden im Gewichtsverhältnis 80/15/5 compoundiert.

Beispiel 2

10 Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 4,9(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,45, Polypropylen mit einem Schmelzindex von 5(230°C/2,16kg), octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) und aminododecansäure-modifiziertes Montmorillonit (z.B. 15 Nanofil 784) wurden im Gewichtsverhältnis 79,2/15,8/2,5/2,5 compoundiert.

Vergleichsbeispiel 3

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 4,9(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,45, Polypropylen mit einem Schmelzindex von 5(230°C/2,16kg) wurden im Gewichtsverhältnis 85/15 compoundiert.

Vergleichsbeispiel 4

25 Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 4,9(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,45 und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden im Gewichtsverhältnis 96,8/3,2 compoundiert.

Die Ergebnisse zeigen die nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 1: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends

	Beispiel 1	Beispiel 2	VBeispiel 3	VBeispiel 4	Referenz Polyamid I
Clayanteil in %	5	5	-	3,2	-
E-Modul in MPa	4348	4036	2786	4392	3180
HDT/ASTM D648 @1,8 MPa in °C	100	103	54,3	104	68

5 Tabelle 2: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends nach Konditionierung bei 23°C und 95% relativer Feuchte für die Dauer von 280 Stunden.

	Beispiel 1	Beispiel 2	VBeispiel 3	VBeispiel 4	Referenz Polyamid I
Clayanteil in %	5	5	-	3,2	-
E-Modul in MPa	3077	2725	1941	2249	1516
Wasseraufnahme in %	1,18	1,15	1,29	1,68	2,22

Tabelle 3: Wasseraufnahme der erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends nach Konditionierung bei 23°C in Wasser.

	Beispiel 1	Beispiel 2	VBei- spiel 3	VBei- spiel 4	Referenz Polyamid I
Clayanteil in %	5	5	-	3,2	-
Wasseraufnah- me in %	7,7	7,7	7,8	8,4	9,4

Beispiel 5

5 Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 22,3 (230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 2,7 (Referenz Polyamid II), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 24 (230°C/2,16kg), octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) im Gewichtsverhältnis 80/15/5
 10 wurden compoundiert. Das PA 6/PP Nanocomposite-Blend zeigte verbesserte mechanische und thermische Eigenschaften, eine E-Modulerhöhung von 43% und HDT-Erhöhung von 73%.

Eigenschaften des Blends: E-Modul: 3860MPa
 15 HDT (1,8MPa): 95°C.

Eigenschaften des

Ref. Polyamid II: E-Modul: 2700MPa
 HDT (1,8MPa): 55°C.

20 Vergleichsbeispiel 6

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6 (230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III) und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) im Gewichtsverhältnis 95/5 wur-
 25 den compoundiert. Zu der Mischung wurden 0,2% Irganox

B1171 (Ein Blend aus Wärmestabilisator und Prozessstabilisator) zugegeben.

Vergleichsbeispiel 7

- 5 Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III) wurde unter der Zugabe 0,2% Irganox B1171 (Ein Blend aus Wärmestabilisator und Prozessstabilisator) verarbeitet.

Tabelle 4: Eigenschaften von PA/PP Nanocomposite-Blends

	VBeispiel 6	VBeispiel 7	VBeispiel 8	VBeispiel 10	VBeispiel 12	VBeispiel 14	Referenz Polyamid III
PA 6, Gew.-%	94,8	99,8	80	79	78,2	78,2	100
PP, Gew.-%	-	-	15	15	15	15	-
Clayanteil, Gew.-%	5	-	5	5	5	5	-
Ionomer Ac, Gew.-%	-	-	-	1	-	-	-
Ionomer Ac1, Gew.-%	-	-	-	-	1,8	-	-
Ionomer Sr, Gew.-%	-	-	-	-	-	1,8	-
Irganox, Gew.-%	0,2	0,2	-	-	-	-	-
MVI (230°C/2,16kg), cm ³ /10min	3,6	6,6	2,8	1,6	2,4	1,5	6,6
Zugfestigkeit, MPa	92,9	79	73	72	75	76	79
Retention der Zugfestig- keit nach 336 Stunden bei 150°C, %	16,7	27,5	30	52	45	48	<25
Zugdehnung, %	3,5	3,8	3,1	3,2	3,2	3,5	4,2
Bruchdehnung, %			4,6	6	4,6	6	29,5
E-Modul, MPa	4140	3034	3905	3810	3580	3570	2720
Kerbschlagzähigkeit, 23°C, kJ/m ²	4	3,67	4	4,2	4	4,3	2,5
Wasseraufnahme nach EN ISO 1110, (50%/RH), %	2,4	2,5	1,9	1,8	2,1	2,1	2,5
E-Modul (50%RH), MPa	1760	936	1900	1920	1740	1670	930

Beispiele 8 bis 16 - Zweistufenverfahren

Die PA/PP-Nanocomposite-Blends wurden mittels eines Doppelschneckenextruders (ZSK 25/40, Coperion Werner & Pfleiderer) mit einem L/D-Verhältnis von mindestens 40 hergestellt. Die Polymere und die organisch interkalieren Schichtsilikate wurden in der ersten Zone mittels Polymer- bzw. Pulverwaagen zudosiert. Die Compoundierung erfolgte bei Temperaturen in den Zonen zwischen 220 und 260°C und einer Drehzahl von 250 bzw. 400 min⁻¹. Zunächst wurden Masterbatche PA 6/Clay ohne bzw. mit Ethylen-Acrylsäure oder Ethylen-Methacrylsäure-Ionomer hergestellt. Anschließend wurden die entsprechenden Masterbatches mit PP und PA 6 compoundiert. Der Gesamtdurchsatz bei der Masterbatchherstellung sowie beim Compoundieren betrug 6 kg/h.

Die compoundierten Nanocomposite-Blends wurden mittels Spritzguss (Arburg Allround 320M 850-210) zu Prüfkörpern verarbeitet.

20

Anhand von WAXS-Analysen (WAXS = Weitwinkel Röntgenstrukturanalyse) wurden die Abstände zwischen den Silikatplättchen in den Masterbatche bestimmt.

25 Die mechanischen Eigenschaften der Nanocomposite-Blends (spritzfrisch und konditioniert) wurden im Zugversuch nach DIN EN ISO 527 und Kerbschlagzähigkeitsversuch nach DIN EN ISO 179/1eA geprüft.

30 Das dynamisch-mechanische Verhalten der Nanocomposite-Blends wurde am Torsionsprüfgerät RDA II (Fa. Rheometrics) bei konstanter Dehnung von 0,1% und einer Fre-

quenz von 1Hz untersucht. Die Zusammensetzung der Nanocomposite-Blends ist in den nachfolgenden Beispielen dargestellt und die Eigenschaften sind in Tabellen 4 und 5, der Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur in 5 Abbildung 7 aufgeführt.

Die Konditionierung der Proben in den Beispielen 8 bis 16 erfolgte nach EN ISO 1110 bei 70°C und 62% relative Feuchte bis zur Gewichtskonstanz. Prüfstäbe von den Proben 10 bis 15 wurden im Umluftwärmeschränk bei 150°C gelagert und anschließend die Eigenschaften im Zugversuch geprüft.

Die Lösungsviskosität von Polyamid 6 wurde in einer 15 1%igen Lösung in Schwefelsäure (96%ig) bei 25°C gemessen.

Beispiel 8

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 6(230°C/2,16kg) und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden angewendet.

25 Zunächst wurde ein Masterbatch mit der Zusammensetzung 80/20 PA 6/Clay hergestellt. WAXS - Untersuchungen zeigten, dass die Schichtabstände zwischen den Silikatplättchen sich um mehr als 4,5nm aufgeweitet haben. Der Masterbatch wurde dann mit PA 6 und PP compoundiert, so 30 dass die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung PA 6/PP/Clay - 80/15/5 im Gewichtsverhältnis betrug.

Beispiel 9

Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in Beispiel 10 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Clay - 70/25/5 im Gewichtsverhältnis.

Beispiel 10

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 6(230°C/2,16kg), ein niedermolekulares vollständig mit Zn neutralisiertes Ethylen Acrylsäure-Copolymer (z.B. Aclyn 295) hier als Ionomer Ac bezeichnet und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden angewendet.

Zunächst wurde ein Masterbatch mit der Zusammensetzung 75/5/20 PA 6/Ionomer Ac/Clay hergestellt. WAXS - Untersuchungen zeigten, dass die Schichtabstände zwischen den Silikatplättchen sich um mehr als 4,26nm aufgeweitet haben. Der Masterbatch wurde dann mit PA 6 und PP compounding, so dass die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung PA 6/PP/Ionomer Ac/Clay - 79/15/1/5 im Gewichtsverhältnis betrug.

Beispiel 11

Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in Beispiel 12 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Ionomer Ac/Clay - 69/25/1/5 im Gewichtsverhältnis.

Beispiel 12

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 6(230°C/2,16kg), ein niedermolekulares teilweise mit Zn
5 neutralisiertes Ethylen Acrylsäure-Copolymer (z.B. Aclyn 291) hier als Ionomer Ac1 bezeichnet und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden angewendet.

10

Zunächst wurde ein Masterbatch mit der Zusammensetzung 72,5/7,5/20 PA 6/Ionomer Ac1/Clay hergestellt. WAXS - Untersuchungen zeigten, dass die Schichtabstände zwischen den Silikatplättchen sich um mehr als 4,26nm aufgeweitet
15 haben. Der Masterbatch wurde dann mit PA 6 und PP compoundiert, so dass die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung PA 6/PP/Ionomer Ac1/Clay - 78,2/15/1,8/5 im Gewichtsverhältnis betrug.

Beispiel 13

Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in Beispiel 14 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Ionomer Ac1/Clay - 69,5/25/1,5/4 im Gewichtsverhältnis.

25

Beispiel 14

Polyamid 6 mit einem Schmelzindex von 6,6(230°C/2,16kg) und einer relativen Lösungsviskosität von 3,2 (Referenz Polyamid III), Polypropylen mit einem Schmelzindex von 6(230°C/2,16kg), ein hochmolekulares teilweise mit Zn
30 neutralisiertes Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer (z.B. Surlyn) hier als Ionomer Sr bezeichnet und octadecylamin-

modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) wurden angewendet.

Zunächst wurde ein Masterbatch mit der Zusammensetzung
5 72,5/7,5/20 PA 6/Ionomer Sr/Clay hergestellt. WAXS - Untersuchungen zeigten, dass die Schichtabstände zwischen den Silikatplättchen sich um mehr als 4,3nm aufgeweitet haben. Der Masterbatch wurde dann mit PA 6 und PP compoundiert, so dass die Endkonzentration der Komponenten
10 in der Mischung PA 6/PP/Ionomer Sr/Clay - 78,2/15/1,8/5 im Gewichtsverhältnis betrug.

Beispiel 15

Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in
15 Beispiel 16 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Ionomer Sr/Clay - 69,5/25/1,5/4 im Gewichtsverhältnis.

Beispiel 16

20 Die gleichen Materialien und die gleiche Prozedur wie in Beispiel 16 wurden angewendet. Die Endkonzentration der Komponenten in der Mischung betrug PA 6/PP/Ionomer Sr/Clay - 55,9/40/1,1/3 im Gewichtsverhältnis.

Tabelle 5: Eigenschaften von PA/PP Nanocomposite-Blends

	Beispiel 9	Beispiel 11	Beispiel 13	Beispiel 15	Beispiel 16
PA 6, Gew.-%		69	69,5	69,5	55,9
PP-Anteil, Gew.-%	25	25	25	25	40
Clayanteil, Gew.-%	5	5	4	4	3
Ionomer Ac, Gew.-%	-	1	-	-	-
Ionomer Ac1, Gew.-%	-	-	1,5	-	-
Ionomer Sr, Gew.-%	-	-	-	1,5	1,1
MVI (230°C/2,16kg), cm ³ /10min	2,6	1,4	2,8	1,5	2,7
Zugfestigkeit, Mpa	63	63	64	67	57
Retention der Zug- festigkeit nach 336 Stunden bei 150°C, %	55	83	80	58	63
Zugdehnung, %	2,9	3,2	2,9	3,4	3,8
Bruchdehnung, %	4	5	3,4	5,3	4,3
E-Modul, MPa	3500	3100	3311	3190	2870
Kerbschlagzähig- keit, 23°C, kJ/m ²	3,4	4,2	4,2	3,8	5,2
Wasseraufnahme nach EN ISO 1110, (50%RH), %	1,5	1,36	2	2	1.44
E-Modul (50%RH), MPa	1980	2070	1750	1670	1640

Abbildungen 1 bis 7 betreffen

Abbildung 1: Wasseraufnahme der Nanocomposite-Blends bei 23°C und 95% relativer Feuchte in Abhängigkeit der Lager-
5 zeit

Abbildung 2: Wasseraufnahme der Nanocomposite-Blends bei 23°C in Wasser in Abhängigkeit der Lagerzeit

10 Abbildung 3: E-Moduli der Nanocomposite-Blends im spritzfrischen und konditionierten Zustand (23°C/95% relativer Feuchte - nach 280 Stunden; 23°/in Wasser - nach 1800 Stunden und nach 4000 Stunden)

15 Abbildung 4: TEM- Aufnahme von PA 6/PP Nanocomposite-Blends - Ultradünnschnitte: a) kontrastiert, b) nicht kontrastiert

Abbildung 5: REM-Aufnahmen von Kryobruchflächen der Prüf-
20 stäbe von PA 6/PP Nanocomposite-Blends: a) ohne zusätzliche Kompatibilisierung, b) mit 1,8 Gew.-%
Ethylen-Ionomer-Copolymer

Abbildung 6: Speichermodul von den erfindungsgemäßen
25 PA/PP Nanocomposite-Blends in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 7: Speichermodul von den erfindungsgemäßen
30 PA/PP Nanocomposite-Blends in Abhängigkeit von der Temperatur

Patentansprüche

1. Nanocomposite-Blends, die
 - a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew.%,
 - b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew.%,
 - c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew.%,
 - d) carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren, bis 10 Gew.%,enthalten, die über diese Zusammensetzung von insgesamt 100 Gew.% Zusätze von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten können.
2. Polymer-Nanocomposite-Blends nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a). ein Polyamid 6 mit einer Lösungsviskosität von 2,2 bis 4,0, vorzugsweise von 2,4 bis 3,5, ist.
3. Polymer-Nanocomposite-Blends nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ein Polypropylen mit einem Schmelzindex von 1 bis 110, vorzugsweise von 5 bis 30 ccm/10 min (230°C/2,16 kg) ist.
4. Polymer-Nanocomposite-Blends nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das nanodisperse Schichtsilikat (Komponente c) ein mit Onium-Ionen modifiziertes natürliches Natrium-Montmorillonit, Hektorit, Bentonit oder synthetisches Mica mit einer Kationenaustauschkapazität

tät von 60 bis 150 mval/100g ist.

5. Polymer-Nanocomposite-Blends nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente d) in den Nanocomposite-Blends von 0,1 bis 1,9 Gew.% enthalten ist und vorzugsweise ein Ethylen-Acrylsäure-Copolymer oder ein Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer ist, das teilweise oder vollständig mit Metallionen neutralisiert ist.
6. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanocomposite-Blends, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten Polyamid (PA) von 55 bis 95 Gew.%, Polypropylen (PP) von 4 bis 40 Gew.%, nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 9 Gew.%, carboxylierte Polyolefine, insbesondere Copolymere des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren, bis 10 Gew.% enthalten, die über die Zusammensetzung von insgesamt 100 Gew.% Zusätze von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten können, bei Temperaturen über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Knetter compoundiert wurden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten in einem Schritt compoundiert werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten c) und d) in Teilen der Kompo-

nente a) zunächst in Form von einem Masterbatch eingearbeitet werden und der Masterbatch im nächsten Schritt mit Komponente b) und dem Rest von Komponente a) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

5

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten d) und Komponente b) zunächst über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Kneter zu einem modifizierten Polypropylen compoundiert und Komponente c) und ein Teil von Komponente a) in Form von einem Masterbatch eingearbeitet werden und der Masterbatch im nächsten Schritt mit dem modifizierten Polypropylen und dem Rest von Komponente a) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

10

15

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten d) und Komponente b) zunächst über den Schmelztemperaturen der beteiligten Polymeren in einem Extruder oder Kneter zu einem modifizierten Polypropylen compoundiert werden und das modifizierte Polypropylen im nächsten Schritt mit der Komponente a) und Komponente d) compoundiert und weiterverarbeitet wird.

20

25

11. Verwendung der Nanocomposite-Blends nach einem der Ansprüche 1 bis 5, hergestellt nach einem der Ansprüche 6 bis 10 als Extrudate, Spritzgussteile oder Fasern.

Abbildung 1

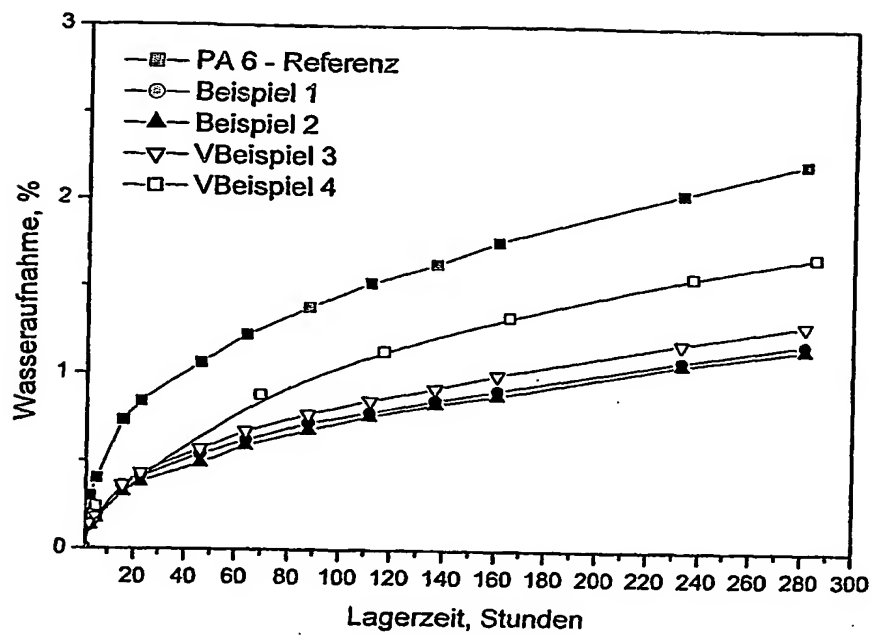


Abbildung 2

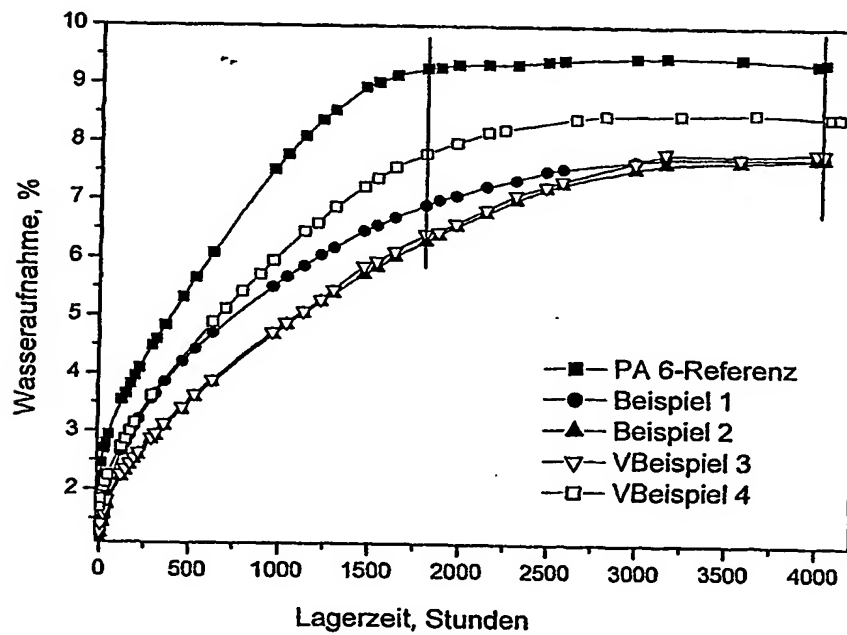


Abbildung 3

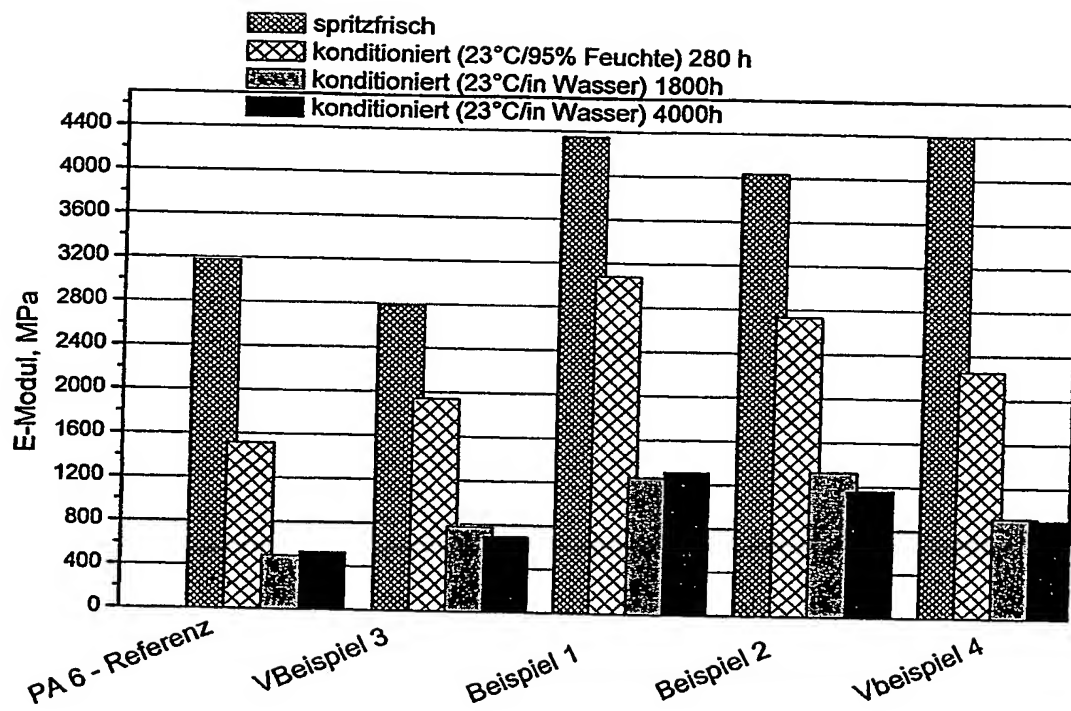


Abbildung 4:

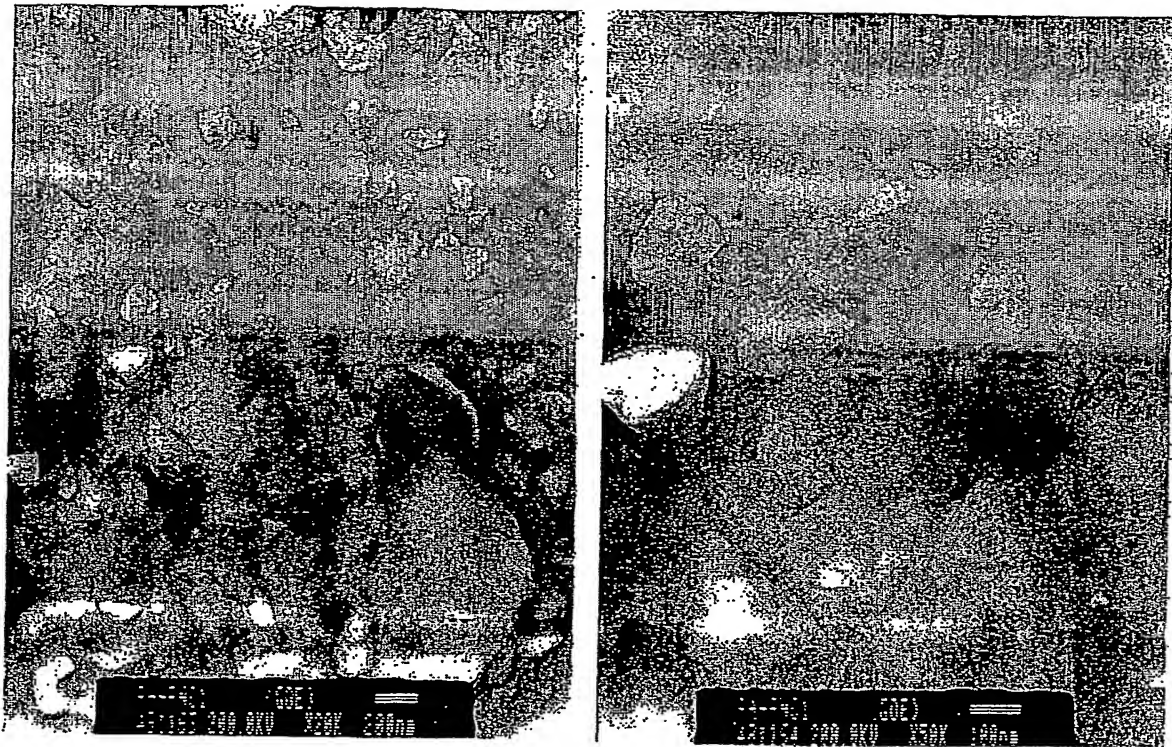


Abbildung 5a:

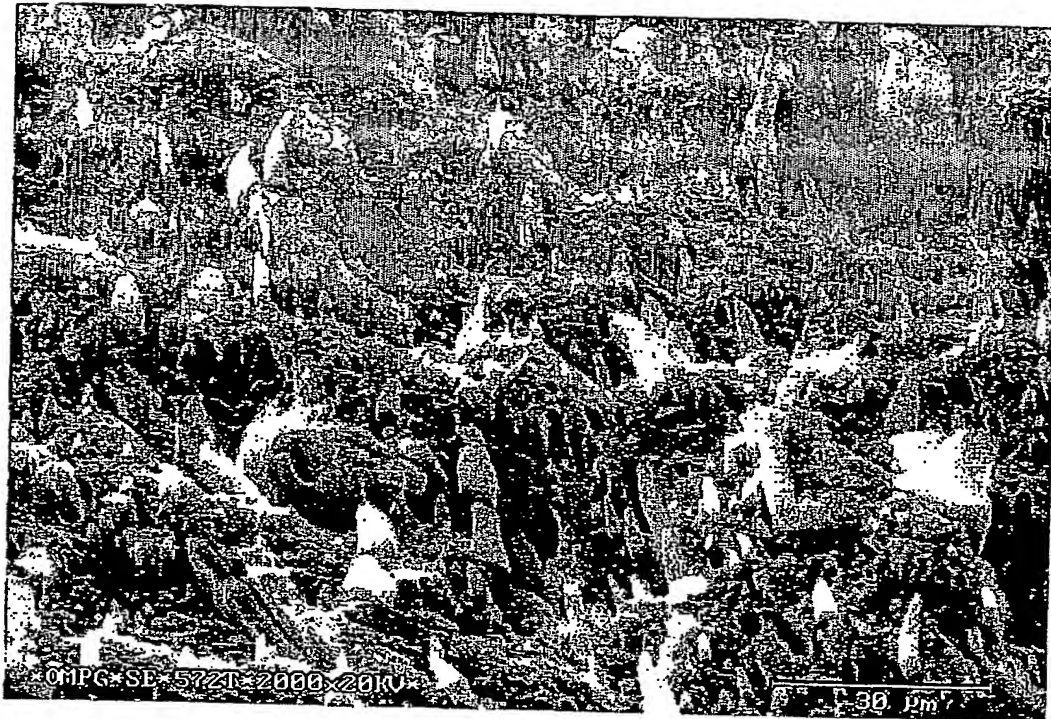


Abbildung 5b:

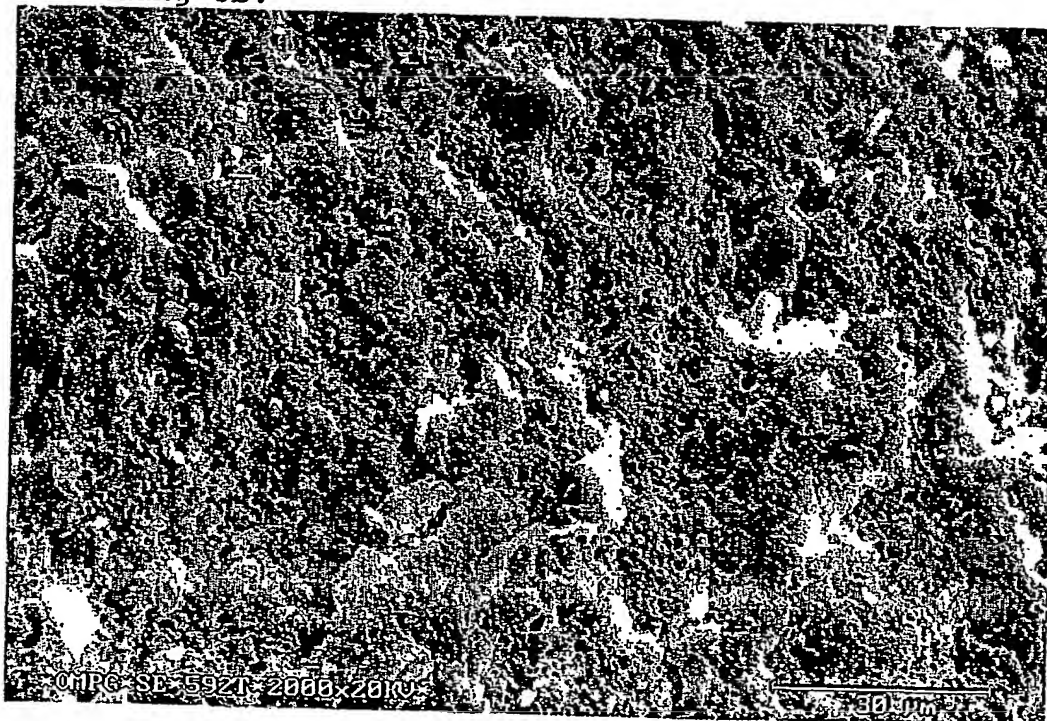


Abbildung 6:

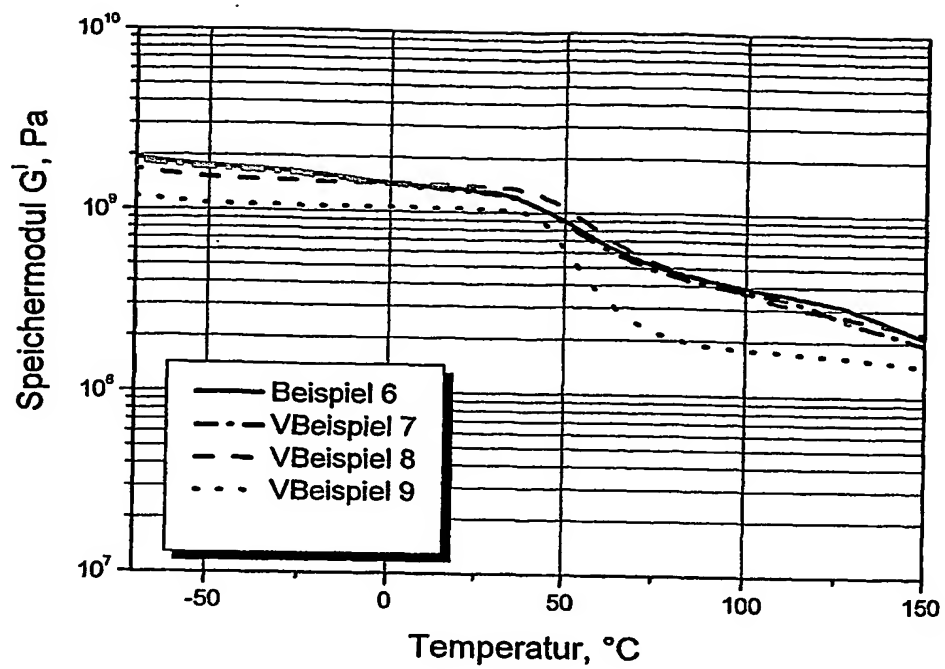
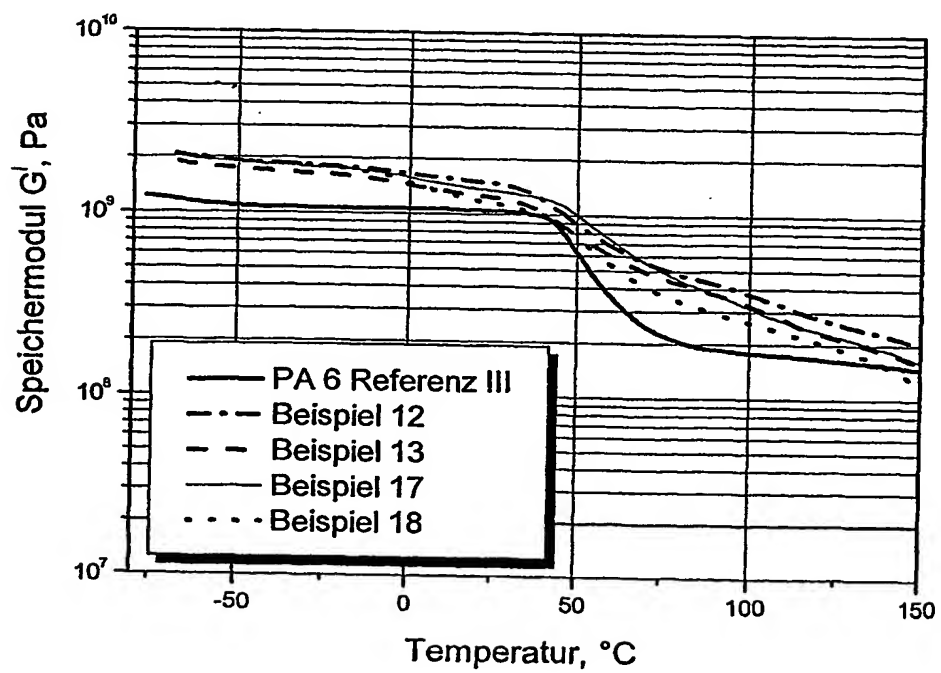


Abbildung 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/000744A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L77/00 C08K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>TJONG S C ; MENG Y Z ; XU Y: "Preparation and properties of polyamide 6/polypropylene-vermiculite nanocomposite/polyamide 6 alloys" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 86, 28 November 2002 (2002-11-28), pages 2330-2337, XP002287624 cited in the application abstract</p> <p>page 2330, left-hand column, paragraph 1 -</p> <p>page 2331, right-hand column, paragraph 2; tables II,III</p> <p>page 2337, left-hand column, paragraph 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2004

Date of mailing of the international search report

23/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/000744

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 387 903 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; UBE INDUSTRIES (JP)) 19 September 1990 (1990-09-19) page 3, line 38 - page 6, line 15 page 7, line 7 - page 8, line 3; claims	1-11
X	US 5 164 440 A (OKADA AKANE ET AL) 17 November 1992 (1992-11-17) column 2, lines 13-17, 27-35 column 2, line 38 - column 4, line 59 column 5, lines 32-51 column 7, lines 36-51; claims 1-16	1-4, 6-11
X	HUA WANG ET AL: "Processing and properties of polymeric nano-composites" POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 41, no. 11, November 2001 (2001-11), pages 2036-2046, XP009033458 cited in the application abstract page 2043, right-hand column, last paragraph - page 2045, right-hand column, paragraph 1	1-7, 11
X	LIU X ET AL: "Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 42, no. 19, September 2001 (2001-09), pages 8235-8239, XP004246006 ISSN: 0032-3861 cited in the application abstract page 8235, left-hand column, paragraph 1 - page 8236, right-hand column, paragraph 3; table 2 page 8239, left-hand column, last paragraph	1-7, 11
X, P	CHOW W S ; ISHAK Z A M ; ISHIAKU U S ; KARGER-KOCSIS J ; APOSTOLOV A A: "The effect of organoclay on the mechanical properties and morphology of injection-molded polyamide 6/polypropylene nanocomposites" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 91, no. 1, 5 January 2004 (2004-01-05), pages 175-189, XP002287625 abstract page 175, left-hand column, paragraph 1 - page 176, left-hand column, paragraph 4; figures; table I	1-11
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/000744

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	<p>CHOW W S ET AL: "Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 44, no. 24, November 2003 (2003-11), pages 7427-7440, XP004467310 ISSN: 0032-3861 abstract page 7427, left-hand column, paragraph 1 - page 7428, right-hand column, paragraph 2; figures; tables</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/000744

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0387903	A	19-09-1990	AU 626081 B2	23-07-1992
			AU 5134690 A	20-09-1990
			CA 2012358 A1	17-09-1990
			DE 69013723 D1	08-12-1994
			DE 69013723 T2	23-03-1995
			EP 0387903 A2	19-09-1990
			ES 2066024 T3	01-03-1995
			JP 2831786 B2	02-12-1998
			JP 3014854 A	23-01-1991
			US 5091462 A	25-02-1992
			US 5206284 A	27-04-1993
US 5164440	A	17-11-1992	JP 2029457 A	31-01-1990
			JP 2528163 B2	28-08-1996
			JP 2166157 A	26-06-1990
			JP 8016190 B	21-02-1996
			DE 68921939 D1	04-05-1995
			DE 68921939 T2	07-12-1995
			EP 0352042 A1	24-01-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCI/DE2004/000744

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L77/00 C08K3/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TJONG S C ; MENG Y Z ; XU Y: "Preparation and properties of polyamide 6/polypropylene-vermiculite nanocomposite/polyamide 6 alloys" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 86, 28. November 2002 (2002-11-28), Seiten 2330-2337, XP002287624 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 2330, linke Spalte, Absatz 1 - Seite 2331, rechte Spalte, Absatz 2; Tabellen II, III Seite 2337, linke Spalte, Absatz 2 ----- -/-	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Otegui Rebollo, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 387 903 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; UBE INDUSTRIES (JP)) 19. September 1990 (1990-09-19) Seite 3, Zeile 38 - Seite 6, Zeile 15 Seite 7, Zeile 7 - Seite 8, Zeile 3; Ansprüche	1-11
X	US 5 164 440 A (OKADA AKANE ET AL) 17. November 1992 (1992-11-17) Spalte 2, Zeilen 13-17, 27-35 Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 4, Zeile 59 Spalte 5, Zeilen 32-51 Spalte 7, Zeilen 36-51; Ansprüche 1-16	1-4, 6-11
X	HUA WANG ET AL: "Processing and properties of polymeric nano-composites" POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Bd. 41, Nr. 11, November 2001 (2001-11), Seiten 2036-2046, XP009033458 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 2043, rechte Spalte, letzter Absatz - Seite 2045, rechte Spalte, Absatz 1	1-7, 11
X	LIU X ET AL: "Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, Bd. 42, Nr. 19, September 2001 (2001-09), Seiten 8235-8239, XP004246006 ISSN: 0032-3861 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 8235, linke Spalte, Absatz 1 - Seite 8236, rechte Spalte, Absatz 3; Tabelle 2 Seite 8239, linke Spalte, letzter Absatz	1-7, 11
X, P	CHOW W S ; ISHAK Z A M ; ISHIAKU U S ; KARGER-KOCSIS J ; APOSTOLOV A A: "The effect of organoclay on the mechanical properties and morphology of injection-molded polyamide 6/polypropylene nanocomposites" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 91, Nr. 1, 5. Januar 2004 (2004-01-05), Seiten 175-189, XP002287625 Zusammenfassung Seite 175, linke Spalte, Absatz 1 - Seite 176, linke Spalte, Absatz 4; Abbildungen; Tabelle I	1-11

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/000744

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	<p>CHOW W S ET AL: "Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 44, Nr. 24, November 2003 (2003-11), Seiten 7427-7440, XP004467310 ISSN: 0032-3861 Zusammenfassung Seite 7427, linke Spalte, Absatz 1 - Seite 7428, rechte Spalte, Absatz 2; Abbildungen; Tabellen</p>	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/000744

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0387903 A	19-09-1990	AU 626081 B2	23-07-1992
		AU 5134690 A	20-09-1990
		CA 2012358 A1	17-09-1990
		DE 69013723 D1	08-12-1994
		DE 69013723 T2	23-03-1995
		EP 0387903 A2	19-09-1990
		ES 2066024 T3	01-03-1995
		JP 2831786 B2	02-12-1998
		JP 3014854 A	23-01-1991
		US 5091462 A	25-02-1992
		US 5206284 A	27-04-1993
US 5164440 A	17-11-1992	JP 2029457 A	31-01-1990
		JP 2528163 B2	28-08-1996
		JP 2166157 A	26-06-1990
		JP 8016190 B	21-02-1996
		DE 68921939 D1	04-05-1995
		DE 68921939 T2	07-12-1995
		EP 0352042 A1	24-01-1990

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.